

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 79101359.2

51 Int. Cl.²: C 04 B 35/10
 C 04 B 35/42

22 Anmeldetag: 04.05.79

30 Priorität: 12.05.78 AT 3470/78

33 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 28.11.79 Patentblatt 79/24

84 Benannte Vertragsstaaten:
 BE DE FR GB IT SE

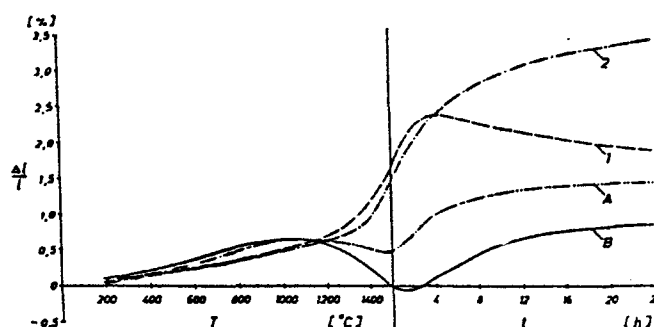
71 Anmelder: Veitscher Magnesitwerke-
 Actien-Gesellschaft
 Schuberting 10-12
 A-1010 Wien(AT)

72 Erfinder: Geyer, Karl, Ing.
 Magnesitstrasse 6
 A-8707 Leoben(AT)

74 Vertreter: Kliment, Peter, Dipl.-Ing.
 Singerstrasse 8
 A-1010 Wien(AT)

54 Feuerfeste Trockenstampfmasse zum Auskleiden von Induktionstiegelöfen.

57 Feuerfeste Trockenstampfmasse zum Auskleiden von Induktionstiegelöfen auf Grundlage eines Al_2O_3 -Materials, wie Schmelzkorund oder Sintertonerde, mit einem MgO -haltigen Zusatz, der mit dem Al_2O_3 -Grundmaterial in der Hitze unter Spinellbildung reagiert, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse als spinellbildenden Zusatz ein vorreagiertes Magnesiachromerz-Sintermaterial in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-% enthält, eine Körnung von 0 bis 5 mm aufweist und einen Feinanteil in der Körnung von 0 bis 0,1 mm in einer Menge von 10 bis 35 Gew.-% enthält, wobei dieser Feinanteil aus dem Al_2O_3 -Grundmaterial, aus vorreagiertem Magnesiachromerz-Sintermaterial oder aus einer Mischung dieser beiden Materialien besteht.



EP 0 005 482 A1

- 1 -

Feuerfeste Trockenstampfmasse zum Auskleiden von Induktionstiegelöfen.

Die Erfindung betrifft eine feuerfeste Trockenstampfmasse zum Auskleiden von Induktionstiegelöfen.

Bei Induktionstiegelöfen besteht das Problem, die feuerfeste Auskleidung so auszubilden, daß während des Betriebs ein Durchbruch von Stahl durch die Auskleidung hintangehalten wird, weil solche Durchbrüche zur Zerstörung der Induktionsspule durch den eingedrungenen Stahl führen. Zur Lösung dieses Problems strebt man eine gestampfte Auskleidung an, in der es während des Betriebs zur Ausbildung von folgenden drei Zonen kommt:

An der Innenseite des Tiegels, also an der mit dem Stahlbad in Berührung stehenden Seite, soll sich eine feste, gesinterte Zone ausbilden, die den Angriffen von Metallbad und Schlacke gut widersteht, wenn auch eine gewisse Rißanfälligkeit nicht auszuschließen ist.

In der dahinter liegenden Zone soll sich eine stahldichte Sperr- oder Pufferschicht ausbilden, in der die Masseteilchen relativ dicht aneinandergelagert sind, die jedoch noch ein körniges, nicht durchgesintertes Gefüge aufweist, wodurch allenfalls durch Risse der gesinterten Schicht eindringender Stahl abgefangen werden kann und auch die bei Temperaturwechseln auftretenden Spannungen der gesinterten Schicht aufgenommen werden können. Erreicht wird dies, wenn

die Masse bei den in dieser Zone herrschenden erhöhten Temperaturen ein starkes Wachstum zeigt, hervorgerufen durch Wärmedehnungen und insbesondere durch chemische Reaktionen zwischen den Komponenten, aus denen die Masse zusammengesetzt ist. Da die Ofenauskleidung in der Regel zylindrisch ist, wird durch ein starkes Wachsen der Pufferschicht die gesinterte Innenschicht unter Druck gesetzt, wodurch dort entstehende Risse geschlossen werden können.

10 An die Sperr- oder Pufferzone soll sich eine Schicht anschließen, in der sich die Masse im ursprünglichen, von der Stampfung herrührenden Zustand befindet und die als Vorratszone dient. Wenn im Laufe der Ofenreise die Tiegelauskleidung von innen her verschleißt, wandern die gesinterte Schicht und
15 die dichte, aber körnige Sperrschicht nach außen, wobei sich die zunächst unveränderte Vorratszone nach und nach unter Wachsen zur Sperrschicht ausbildet. Auf diese Weise sollen während der ganzen Ofenreise Stahldurchbrüche vermieden werden.

20

Diese Forderungen werden von den folgenden bekannten Trockenstampfmassen nur mehr oder minder zufriedenstellend erfüllt:

Magnetische Massen aus hochwertiger eisenarmer Sintermagnesia
25 schwinden auch bei höchsten Temperaturen nur wenig, weisen eine hohe Schlackenbeständigkeit auf, neigen jedoch bei stärkerer Abkühlung zur Rissbildung. Da infolge des Fehlens anderer Komponenten keine chemischen Reaktionen zur Förderung des Wachstums stattfinden, versucht man, die Stahldichtheit durch einen besonderen Kornaufbau zu erreichen
30 (AT-PS 223 112).

Massen, bestehend aus Gemischen von Sintermagnesia und Chromerz, bilden bei höheren Temperaturen Magnesiachromspinelle
35 MgCr_2O_4 und weisen demzufolge ein geringes Wachstum auf, das die Rißanfälligkeit vermindert.

Massen aus hochgebrannter Sintermagnesia mit einem Zusatz von Chrom-III-oxid bilden ebenfalls den hochfeuerfesten Spinell MgCr_2O_4 unter einer gewissen Volumzunahme, soferne das Kalk-Kieselsäure-Gewichtsverhältnis der Masse unter 2
5 liegt (AT-PS 315 718).

Massen aus vorzugsweise eisenarmer Sintermagnesia mit einem Zusatz von feinverteilten Zirkoniumoxid oder einer ZrO_2 liefernden silicatifreien Verbindung und einem bestimmten
10 Mindestgehalt an CaO bilden unter Volumvermehrung das hochfeuerfeste Calciumzirkonat CaZrO_3 (DE-AS 2 552 150).

Massen aus Magnesia im Überschuß mit Zusatz eines Al_2O_3 -Materials, wie Schmelzkorund oder Sintertonerde, bilden den
15 Spinell MgAl_2O_4 unter relativ starker Volumzunahme in der Sperrzone (AT-PS 223 112).

Massen aus Al_2O_3 -Material im Überschuß und Magnesia bilden ebenfalls den Spinell MgAl_2O_4 . Massen der letztgenannten
20 Art haben sich in den letzten Jahren als die betriebssichersten Trockenstampfmassen erwiesen, weil der Hauptbestandteil dieser Massen, nämlich Al_2O_3 , infolge geringerer thermischer Dehnung, als sie etwa Magnesia aufweist, eine bedeutend höhere Temperaturwechselbeständigkeit aufweist
25 und diese Massen daher kaum rißanfällig sind. Dazu kommt die Bildung des Spinells MgAl_2O_4 , wodurch einerseits zufolge des Wachstums in der Sperrzone die Stahldichtheit der Tiegelauskleidung gegeben ist, und andererseits ein heterogenes Gefüge geschaffen wird, welches sich günstig auf die
30 Temperaturwechselbeständigkeit auswirkt. Jedoch befriedigen auch diese Massen noch nicht vollständig.

Aufgabe der Erfindung ist es, Massen, die zur Hauptsache aus einem Al_2O_3 -Material bestehen, weiter zu verbessern.

35

Die Erfindung betrifft demnach eine feuerfeste Trockenstampfmasse zum Auskleiden von Induktionstiegelöfen auf

Grundlage eines Al_2O_3 -Materials, wie Schmelzkorund oder Sintertonerde, mit einem MgO-hältigen Zusatz, der mit dem Al_2O_3 -Grundmaterial in der Hitze unter Spinellbildung reagiert.

5

Die Erfindung ist nun dadurch gekennzeichnet, daß die Masse als spinellbildenden Zusatz ein vorreagiertes Magnesiumchromerz-Sintermaterial in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-% enthält, eine Körnung von 0 bis 5 mm aufweist und einen
10 Feinanteil in der Körnung von 0 bis 0,1 mm in einer Menge von 10 bis 35 Gew.-% enthält, wobei dieser Feinanteil aus dem Al_2O_3 -Grundmaterial, aus vorreagiertem Magnesiachromerz-Sintermaterial oder aus einer Mischung dieser beiden Materialien besteht.

15

Besonders günstige Ergebnisse werden erzielt, wenn das vorreagierte Magnesiachromerz-Sintermaterial in der Masse in der Körnung von 0 bis 1 mm vorliegt.

20

Da die erfindungsgemäße Masse auf Al_2O_3 -Grundlage den Zusatz von vorreagiertem Magnesiachromerz-Sintermaterial aufweist, wird nicht nur MgAl_2O_4 -Spinell sondern zusätzlich auch MgCr_2O_4 -Spinell gebildet, wobei diese zusätzliche Spinellbildung von MgCr_2O_4 in einem höheren Temperaturbereich stattfindet als die Bildung des MgAl_2O_4 -Spinells. Da-
25 durch ist das durch die Spinellbildung hervorgerufene Wachstum in der Sperrzone über einen längeren Zeitraum wirksam.

30

Verglichen mit Massen auf Al_2O_3 -Grundlage mit einem Magnesiumzusatz tritt bei der erfindungsgemäßen Masse bei hohen Temperaturen über etwa 1400°C eine bedeutend stärkere Spinellbildung auf und ferner findet eine Spinellumwandlung statt, da nun nicht mehr MgAl_2O_4 -Spinell vorliegt, sondern ein Mischspinell $(\text{MgFe}^{\text{II}})(\text{Al,Cr,Fe}^{\text{III}})_2\text{O}_4$. Dem entspricht
35 auch ein starkes Wachstum der Masse, was als Vorteil gegenüber Massen mit Sintermagnesiumzusatz anzusehen ist, da die Stahldichtheit der Tiegelauskleidung dadurch erhöht wird.

Dieser bei hohen Temperaturen über etwa 1400°C gebildete Mischspinell, bestehend hauptsächlich aus MgO , Al_2O_3 und Cr_2O_3 , ist insbesondere gegen basische Schlacken weitaus beständiger als bloßer MgAl_2O_4 -Spinell.

5

Das als Bestandteil der erfindungsgemäßen Masse vorgesehene vorreagierte Magnesiachromerz-Sintermaterial ist durch einen gemeinsamen Sinterbrand einer Mischung aus einer beim Brennen MgO liefernden Substanz (Magnesiaträger) und Chromerz zu erhalten, wobei man durch geeignete Wahl der Körnung der Ausgangskomponenten und der Brennbedingungen erreichen kann, daß das eingesetzte Chromerz während des Sinterbrands in hohem Ausmaß in der Magnesiagrundmasse aufgelöst wird und nach dem Abkühlen des Sintermaterials in diesem als Spinellneubildung enthalten ist, so daß Restbestandteile der ursprünglichen Chromerzkörner (Chromitrelikte) fast nicht mehr vorhanden sind. Ein derartiges ausreagiertes Sintermaterial zeichnet sich durch hohe Volumsstabilität und Schlackenbeständigkeit aus.

20

Die Herstellung eines solchen Sintermaterials kann beispielsweise nach dem in der AT-PS 301 433 beschriebenen Verfahren durch Brikettieren und Brennen einer Ausgangsmischung aus einem Magnesiaträger, wie Rohmagnesit, kaustisch gebrannter Magnesia oder Sintermagnesia, und Chromerz erfolgen. Der Magnesiaträger wird dabei in feinteiliger Form unter $0,1\text{ mm}$ eingesetzt, während das Chromerz in grobkörniger Form in die Mischung eingebracht wird, wobei sein Anteil unter $0,1\text{ mm}$ höchstens 20 Gew.-% und sein Anteil über 1 mm mindestens 40 Gew.-% beträgt. Die brikettierte Mischung wird in einem Ofen unter Verwendung von Sauerstoff bei einer Temperatur von mindestens 2000°C , vorzugsweise mindestens 2100°C , jedoch ohne Niederschmelzen, über eine solche Brenndauer gebrannt, daß im erhaltenen Sintermaterial Chromitrelikte, wenn überhaupt, so nur bis zu einem Anteil von maximal 10 Vol.-% vorhanden sind. Der Sinterbrand erfolgt vorzugsweise im Schachtofen, kann aber auch in einem Dreh-

35

ofen durchgeführt werden, sofern in einem solchen die geforderten hohen Temperaturen erreicht werden. Die chemische Zusammensetzung und das Mischungsverhältnis der Ausgangskomponenten wird so eingestellt, daß das Sintermaterial einen Cr_2O_3 -Gehalt von 10 bis 30 Gew.-%, einen MgO-Gehalt über 42 Gew.-%, einen SiO_2 -Gehalt von höchstens 4 Gew.-% und einen CaO-Gehalt von höchstens 3 Gew.-% aufweist.

- 10 Für die erfindungsgemäße Masse ist auch ein Sintermaterial geeignet, das in der AT-PS 336 478 beschrieben ist, dort allerdings zur Herstellung gebrannter feuerfester Steine vorgesehen ist. Als Ausgangsmaterial dienen dabei ein Magnesia-träger in Form kaustischer oder gebrannter Magnesia mit
15 einem Glühverlust von maximal 25 Gew.-%, gegebenenfalls Magnesitflugstaub, in der Korngröße unter 0,1 mm und ein Chromerz in der Körnung von 0,1 bis 1,5 mm und mit einem FeO-Gehalt von 18 bis 27 Gew.-%, sowie vorzugsweise mit einem Cr_2O_3 -Gehalt von 44 bis 52 Gew.-% und einem SiO_2 -Gehalt von
20 0,3 bis 3 Gew.-%. Das Kalk-Kieselsäure-Gewichtsverhältnis in der Mischung wird auf mehr als 1,5 eingestellt. Die bri-kettierte Mischung dieser Ausgangsmaterialien wird in der vorhin beschriebenen Weise zu Sinter gebrannt. Das anfallende Sintermaterial weist einen Cr_2O_3 -Gehalt von 15 bis 25
25 Gew.-% und einen Fe_2O_3 Gehalt von 11 bis 20 Gew.-% auf.

Auch andere Magnesiachromerz-Sintermaterialien kommen für die Zwecke der Erfindung in Betracht.

- 30 Der in der Masse in einer Menge von 10 bis 35 Gew.-% vorhandene Feinanteil in der Körnung von 0 bis 0,1 mm, der aus dem Al_2O_3 -Grundmaterial, aus vorreagiertem Magnesiachromerz-Sintermaterial oder aus einer Mischung dieser beiden Materialien bestehen kann, trägt dazu bei, daß die ge-
35 sinterte Innenschicht und die Sperrschicht ausreichend dicht werden.

Beispiele:

In der folgenden Tabelle sind in den Rezepten 1 bis 10 Beispiele für erfindungsgemäße Massen angegeben, jedoch ist die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt. Als Schmelzkorund wird vorzugsweise Elektro-

5 schmelzkorund mit einem Gehalt von 99 Gew.-% Al_2O_3 eingesetzt. Die Rezepte A und B zeigen zum Vergleich herkömmliche Massen auf Al_2O_3 -Basis mit Zusatz von Sintermagnesia.

Rezept		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	A	B
Gew.-%													
Schmelzkorund	0 - 0,1mm	-	-	15	15	15	-	-	-	-	-	-	-
Schmelzkorund	0,1 - 3 mm	85	70	70	70	55	-	-	-	-	-	85	70
Sintertonerde	0 - 0,1mm	-	-	-	-	-	-	-	15	15	15	-	-
15 Sintertonerde	0,1 - 3 mm	-	-	-	-	-	85	70	70	70	55	-	-
Magnesiachromsinter	0 - 0,1mm	15	30	-	15	10	15	30	-	15	10	-	-
Magnesiachromsinter	0,1 - 1 mm	-	-	15	-	20	-	-	15	-	20	-	-
20 Sintermagnesia	0 - 0,1mm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	30

Die Massen nach den Rezepten 1, 2, A und B wurden der Druckfließprüfung nach der Norm DIN 51053, Blatt 2 vom Januar 1973 unterworfen. Dabei wurden zylindrische Probekörper von 50 mm Durchmesser und 50 mm Höhe unter einer konstanten Belastung von 0,1 N/mm² über die Temperatur T bis auf 1500°C

25 aufgeheizt und sodann während der Haltezeit t von 24 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Die dabei an den Probekörpern gemessenen Längenänderungen $\frac{\Delta l}{l}$ (in Linearprozent) sind in der

30 Zeichnung schaubildlich dargestellt.

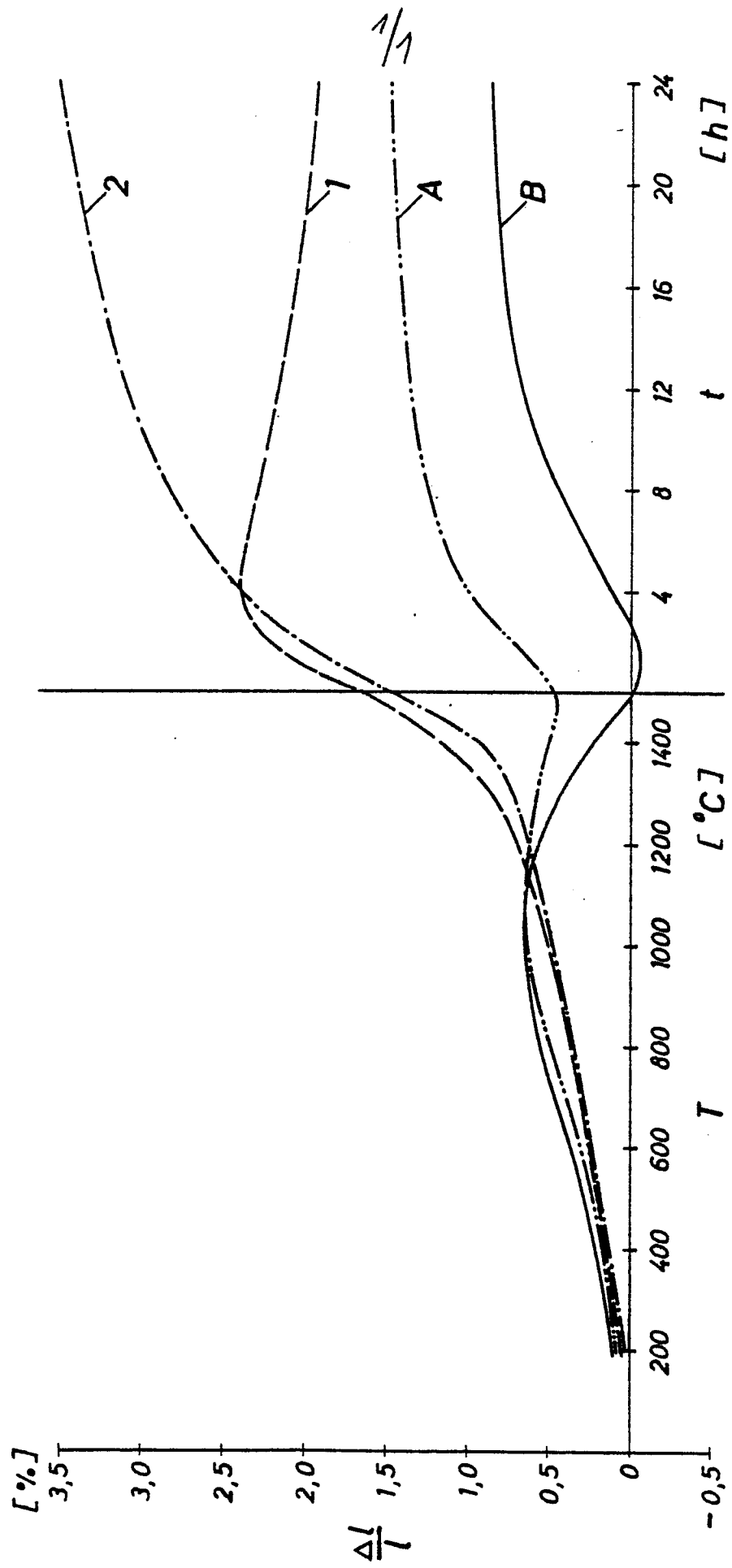
Es zeigt sich, daß die Massen auf Al_2O_3 -Grundlage mit Magnesiazusatz (Rezepte A und B), welche nur MgAl_2O_4 -Spinell bilden, gegen Ende der durch das Grundmaterial bedingten thermischen Dehnung (etwa bei 1300°C) vorerst leicht schwin-

35 den und erst später infolge der einsetzenden Spinellbildung

weiter wachsen. Bei den erfindungsgemäßen Massen mit Zusatz von vorreagiertem Magnesiachromsinter (Rezepte 1 und 2) erfolgt dagegen ein kontinuierliches Wachstum, welches bei höheren Temperaturen auch noch ausgeprägter ist.

Patentansprüche:

1. Feuerfeste Trockenstampfmasse zum Auskleiden von Induktionstiegelöfen auf Grundlage eines Al_2O_3 -Materials,
5 wie Schmelzkorund oder Sintertonerde, mit einem MgO-hältigen Zusatz, der mit dem Al_2O_3 -Grundmaterial in der Hitze unter Spinellbildung reagiert,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Masse als spinellbildenden Zusatz ein vorreagiertes Magnesiachromerz-Sintermaterial in einer Menge von
10 5 bis 50 Gew.-% enthält, eine Körnung von 0 bis 5 mm aufweist und einen Feinanteil in der Körnung von 0 bis 0,1 mm in einer Menge von 10 bis 35 Gew.-% enthält, wobei dieser Feinanteil aus dem Al_2O_3 -Grundmaterial, aus
15 vorreagiertem Magnesiachromerz-Sintermaterial oder aus einer Mischung dieser beiden Materialien besteht.
2. Masse nach Patentanspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
20 daß das vorreagierte Magnesiachromerz-Sintermaterial in der Masse in der Körnung von 0 bis 1 mm vorliegt.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 79 10 1359

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>DE - A - 2 609 251</u> (KYUSHU REFRACTORIES) * Ansprüche 1-7; Seite 1, unten; Seiten 10, 11; Tabelle I * -- <u>US - A - 3 862 845</u> (E.L. MANIGAULT) * Anspruch 1; Spalte 1, Zeilen 14-20 * -- <u>US - A - 3 615 775</u> (F.J. TEETER) * Anspruch 1; Spalte 1, Zeilen 31-35 * -- CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 81, Nr. 26, 30. Dezember 1974, Nr. 175166h Columbus, Ohio, U.S.A. S.A. SUVOROV et al.: "Charge for refractory products", Seite 364, Spalte 1, Kurzfassung nr. 175166h & SU - A - 431 137 (LEMSOVET TECHNOLOGICAL INSTITUT) * Zusammenfassung * -- CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 81, Nr. 14, 7. Oktober 1974, Nr. 81715j Columbus, Ohio, U.S.A. K.N. REPENKO et al.: "Refractory mass", Seite 258, Spalte 2, Kurzfassung nr. 81715j & SU - A - 395 343 (UKRAINIAN SCIENTIFIC-RESEARCH INSTITUT) * Zusammenfassung * -- ./.	1,2 1 1 1 1	C 04 B 35/10 35/42 RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.²) C 04 B 35/10 35/42 35/66 KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	14-08-1979	SCHURMANS	



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	DE - A - 1 908 116 (VEREINIGTE DEUTSCHE METALLWERKE) * Ansprüche 1-3 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)